

10/801,103 CPO 17972
Art Unit: 1753
US%

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 3月 26日

出願番号 Application Number: 特願 2003-084781

[ST. 10/C]: [JP 2003-084781]

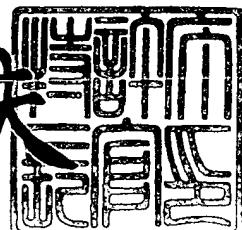
願人 Applicant(s): キヤノン株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2004年 4月 12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 253557
【提出日】 平成15年 3月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 31/00
【発明の名称】 積層型光起電力素子及びその製造方法
【請求項の数】 9
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
【氏名】 東川 誠
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
【氏名】 中村 哲郎
【特許出願人】
【識別番号】 000001007
【氏名又は名称】 キヤノン株式会社
【代理人】
【識別番号】 100096828
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡辺 敬介
【電話番号】 03-3501-2138
【選任した代理人】
【識別番号】 100110870
【弁理士】
【氏名又は名称】 山口 芳広
【電話番号】 03-3501-2138

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101029

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層型光起電力素子及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 P N接合またはP I N接合を含む光起電力素子間に中間層を有する積層型光起電力素子の製造方法であって、

少なくとも一つの光起電力素子界面に、主たる成分が酸化インジウムからなる第1の層を積層した後、主たる成分が酸化亜鉛からなる第2の層を積層して前記中間層を形成することを特徴とする積層型光起電力素子の製造方法。

【請求項 2】 第2の層の膜厚が、第1の層の膜厚よりも大きくなるように形成することを特徴とする請求項1に記載の積層型光起電力素子の製造方法。

【請求項 3】 第1の層の膜厚は、1 nm以上50 nm以下となるように形成することを特徴とする請求項1または2に記載の積層型光起電力素子の製造方法。

【請求項 4】 第2の層の形成速度が、第1の層の形成速度よりも速くなるように形成することを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の積層型光起電力素子の製造方法。

【請求項 5】 第2の層の形成温度が、第1の層の形成温度よりも低くなるように形成することを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の積層型光起電力素子の製造方法。

【請求項 6】 P N接合またはP I N接合を含む光起電力素子間に中間層を有する積層型光起電力素子であって、

前記中間層は、少なくとも一つの光起電力素子界面に積層された主たる成分が酸化インジウムからなる第1の層の上に、主たる成分が酸化亜鉛からなる第2の層が積層されたものであることを特徴とする積層型光起電力素子。

【請求項 7】 第2の層の膜厚が、第1の層の膜厚より厚いことを特徴とする請求項6に記載の積層型光起電力素子。

【請求項 8】 第1の層の膜厚は、1 nm以上50 nm以下であることを特徴とする請求項6または7に記載の積層型光起電力素子。

【請求項 9】 第2の層の波長800 nmにおける透過率が、第1の層の波

長800nmにおける透過率よりも高いことを特徴とする請求項6から8のいずれかに記載の積層型光起電力素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、PN接合またはPIN接合を含む光起電力素子を少なくとも2つ以上積層して成り、素子間に中間層を有する積層型光起電力素子、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

光起電力素子は、入射光エネルギーを電気エネルギーに変換する装置で、その中でも太陽電池は太陽光を電気エネルギーに変換するもので広い波長域の光を効率的に変換することを特徴とする光起電力素子である。高い変換効率を達成するためには広い波長領域全体にわたって無駄なく光を吸収する必要がある。

【0003】

その解決手段の一つとして異なるバンドギャップの光活性層を含む光起電力素子を積層する積層型光起電力素子が知られている。この積層型光起電力素子は、光入射側にバンドギャップが相対的に大きい光活性層を用いた光起電力素子、或いは相対的に膜厚を薄くした光起電力素子を配置して短波長の光を吸収させ、その下にバンドギャップが相対的に小さい半導体を用いた光起電力素子、或いは膜厚が厚い光起電力素子を配置することで、上部の素子を透過した長波長の光を吸収させることにより広い波長域で効率よく光を吸収利用するものである。

【0004】

ここで重要な点は、各々のバンドギャップの異なる光活性層を有する光起電力素子に適した波長領域の光を各素子に導入することが必要であるということである。これは各々の光起電力素子がその光活性層に用いられている半導体のバンドギャップにより入射光の利用可能波長域が異なることに理由がある。すなわち、バンドギャップよりもエネルギーが低い光子は半導体に吸収されず利用することができない。また、バンドギャップより大きなエネルギーをもった光子は吸収は

されるが、電子を励起した際に与えることができる電子のポテンシャルエネルギーがそのバンドギャップの大きさに制限されてしまうため、バンドギャップエネルギーと光子エネルギーの差分は利用することができない。従って、積層型光起電力素子においては、その光入射側の素子には短波長領域の光のみを入射させ、その下の素子には長波長領域の光のみを入射させることが重要である。

【0005】

その解決手段の一つとして、光起電力素子の間に中間層を設けて反射層として使うという方法が知られている。例えば特許文献1または非特許文献1には、各素子間に短波長の光を反射し長波長の光を透過する導電層を設けるという方法が開示されている。また、特許文献2には、2つ以上の材料を交互に積層して構成された多層膜の中間層を用い、各素子間に短波長の光を反射し長波長の光を透過する導電層を設けるという方法が開示されている。

【0006】

【特許文献1】

特開昭63-77167号公報

【特許文献2】

特開2001-308354号公報

【非特許文献1】

山本憲治、「薄膜多結晶シリコン太陽電池」，応用物理，応用物理学
会，平成14年5月，第71巻，第5号，p. 524-527

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上述したように、中間層に対する種々の検討の結果、ある程度良好な中間層が得られている。しかし、さらなる光学特性、電気特性の向上、或は半導体層との整合性の向上、堆積速度の向上を実現するためには解決すべき課題が残存するのが現状である。

【0008】

例えば、特許文献2に開示されている構成では、光反射及び透過特性については満たすことはできても、光起電力素子と良好な接続を有し、中間層形成に際し

、光起電力素子に悪影響を及ぼさないようにするには、不十分であることが分かった。十分な特性を得るには、以下のような技術的な項目を解決する必要がある。

【0009】

中間層と下地半導体層との接続については、下地の半導体層と良好なオーム接触をもつことが必要である。また、中間層形成時の下地半導体層へのダメージについては、下地の半導体層の酸化など化学変性やイオンダメージなどの物理的変性が少ないことが必要である。さらに、中間層を介して、横方向にシャント電流が流れることについては、適度な抵抗率と膜厚をもち、または横方向に流れにくいように工夫する必要がある。

【0010】

本発明は、上記の課題に鑑み、入射光の全ての波長領域にわたって効率よくエネルギー収集を行うことができ、且つ開放電圧（以下V_{o c}）、曲線因子（以下F_F）などの良好な高い変換効率をもつ積層型光起電力素子、及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は上述した課題を解決するために鋭意検討を行ってなされたものであり、下述する構成のものである。

【0012】

即ち、本発明は、P N接合またはP I N接合を含む光起電力素子間に中間層を有する積層型光起電力素子の製造方法であって、

少なくとも一つの光起電力素子界面に、主たる成分が酸化インジウムからなる第1の層を積層した後、主たる成分が酸化亜鉛からなる第2の層を積層して前記中間層を形成することを特徴とする。

【0013】

上記積層型光起電力素子の製造方法において、第2の層の膜厚が、第1の層の膜厚よりも大きくなるように形成することが好ましい。

【0014】

また、第1の層の膜厚は、1nm以上50nm以下となるように形成することをが好ましい。

【0015】

さらに、第2の層の形成速度が、第1の層の形成速度よりも速くなるように形成することがが好ましい。

【0016】

そして、第2の層の形成温度が、第1の層の形成温度よりも低くなるように形成することがが好ましい。

【0017】

また、本発明は、PN接合またはPIN接合を含む光起電力素子間に中間層を有する積層型光起電力素子であって、

前記中間層は、少なくとも一つの光起電力素子界面に積層された主たる成分が酸化インジウムからなる第1の層の上に、主たる成分が酸化亜鉛からなる第2の層が積層されたものであることを特徴とする。

【0018】

上記積層型光起電力素子において、第2の層の膜厚が、第1の層の膜厚より厚いことがが好ましい。

【0019】

また、第1の層の膜厚は、1nm以上50nm以下であることがが好ましい。

【0020】

さらに、第2の層の波長800nmにおける透過率が、第1の層の波長800nmにおける透過率よりも高いことがが好ましい。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明するが、本発明は本実施形態に限定されるものではない。

【0022】

以下の説明では、本発明に係る積層型光起電力素子として、光起電力素子を2つ積層した太陽電池を例に説明するが、本発明はこれに限るものではなく、光起

電力素子を3つ以上積層した場合にも適用できるものである。

【0023】

まず、本発明の特徴部分である中間層について説明する。本発明に係る積層型光起電力素子は、P N接合またはP I N接合を含む光起電力素子を複数積層して成り、少なくとも一つの光起電力素子界面に、主たる成分が酸化インジウムからなる第1の層を積層した後、主たる成分が酸化亜鉛からなる第2の層を積層して中間層を形成するものであり、以下のような作用効果を奏する。なお、本発明に係る積層型光起電力素子の構成および各構成要素については後述する。

【0024】

上記構成を有する中間層を形成することによって、Voc、FFの低下を防ぐことができ、また長期間の使用下等においても優れた特性を有する。まず、光起電力素子界面上に酸化亜鉛のみを形成した中間層の場合では、酸化亜鉛の形成条件、抵抗率、厚み等にもよるが、Voc、FFが低下する傾向が認められた。上記のような現象は、酸化亜鉛上に光起電力素子を形成する場合には顕著には見られない。例えば、サブストレート型の光起電力素子で反射層上に光起電力素子を形成する場合に反射層として酸化亜鉛を用いることが考えられるが、このような場合には、Voc、FF等の特性の低下は特に見られないので、光起電力素子界面上に酸化亜鉛を形成するプロセスによって、特性の低下が発生すると考えられる。これは、酸化亜鉛上に半導体を形成する場合には、還元性雰囲気にて形成されるのに対し、光起電力素子界面上に酸化亜鉛を形成する場合には、酸化性雰囲気にて形成されることが関係しているものと考えられる。すなわち、光起電力素子界面上に酸化亜鉛を形成する場合、酸化亜鉛中の酸素が光起電力素子界面上の原子に奪われて半導体が酸化されることによって、光起電力素子と酸化亜鉛の界面に変異層を作ることによって起こるものと考えられる。

【0025】

酸化亜鉛の形成時に酸素や水分を導入した場合には、さらにその傾向が認められた。また、スパッタ等で成膜する場合など酸素イオンが発生する場合には、光起電力素子界面にイオンダメージを与えて、さらに特性の低下の原因になる。この現象は、特にVocの特性に敏感なp層上に堆積した場合に顕著に現れた。

【0026】

一方、光起電力素子界面上に主成分が酸化インジウムからなる層を形成した中間層の場合には、形成条件、錫などのドープ量、抵抗率、厚み等にもよるが、シャント抵抗が低下し、V_{oc}、FFが低下する傾向が認められた。これは、酸化インジウムが酸化亜鉛に比べて抵抗率が概して低いために、中間層を横方向に流れる漏れ電流が発生し、シャント抵抗が低下するものと考えられる。また、酸化インジウムは酸化亜鉛よりも還元性雰囲気に弱く、酸化インジウム上に光起電力素子を作製した場合、インジウムの析出を起こして、特性の低下及び長期の信頼性の低下を招くと考えられる。

【0027】

そこで、光起電力素子界面に薄く、主たる成分が酸化インジウムからなる第1の層を形成した後に主たる成分が酸化亜鉛からなる第2の層を形成した場合には、特にV_{oc}、FFの低下は見られなかった。これは詳細な理由は不明であるが、第1の層と光起電力素子界面が良好に形成されたことによるものと考えられる。また、第1の層の抵抗及び膜厚が適当であれば、横方向の漏れ電流が流れ難く、且つ第2の層が適当に厚い膜厚であれば、光電流の増加が見込める。

【0028】

第1の層は、横方向の漏れ電流が流れ難くなるように抵抗が高いほうが好ましく、また膜厚も適度に薄いほうが好ましい。また、光起電力素子を高温で付けることが多く、高温が続くとインジウムの拡散が起こり、特性の低下を招いたり、長期の信頼性の低下に繋がるので、第1の層は適度に薄いほうが良い。上記の観点から主たる成分が酸化インジウムからなる第1の層の膜厚は1 nm以上50 nm以下となるように形成することが好ましく、さらに好ましくは、3 nm以上40 nm以下であり、最適には5 nm以上30 nm以下である。

【0029】

一方、中間層としては、膜厚が大きいほど上部の光起電力素子に光を反射する効果が大きくなるため、第2の層の膜厚が第1の層の膜厚よりも大きくなるように形成することが好ましい。

【0030】

第1の層の抵抗率は、第2の層の抵抗率よりも小さい方が好ましい。いずれの層も可視光の平均透過率は80%以上が好ましく、特に、長波側である800nmでの透過率は80%以上あることが好ましい。また、第1の層よりも第2の層の波長800nmでの透過率が高いことが好ましい。

【0031】

以上説明したように、本発明は、特性の異なる少なくとも2層の酸化膜を各自の特性に応じて機能的に分離して最適設計する点に1つの大きな特徴を有するものである。

【0032】

また、中間層としてはある程度の膜厚が必要であるので、形成速度が速いほど、タクトタイムの減少に繋がりコスト的に有利であるが、特性の低下を起こしやすい。第1の層を低速で形成したほうが、ダメージが少なく、良好な界面特性を得ることができる。低速で第1の層を形成した後に高速で第2の層を形成しても特性の低下が見られないので、第2の層の形成速度が第1の層の形成速度よりも速くなるように形成することが好ましい。

【0033】

また、インジウムが拡散しやすいので、第1の層を堆積した後の工程は、なるべく低い温度のほうが好ましい。また、酸化インジウムは低い温度で堆積すると透過率が悪くなるので、ある程度高い温度で堆積する必要がある。一方、酸化亜鉛は、低い温度で堆積したほうが透過率が高くなるのでJscの向上に繋がる。また、酸化亜鉛層を高温で形成すると、応力を発生し易く、中間層で剥がれる原因になりやすい。よって、第2の層の形成温度が第1の層の形成温度よりも低くなるように形成することが好ましい。第1の層の形成温度は150℃以上300℃以下が好ましく、第2の層の形成温度は50℃以上250℃以下が好ましい。また、第2の層の形成温度が第1の層の形成温度を下回ることが好ましく、より好ましくは40℃以上下回ることが好ましい。

【0034】

次に、本発明に係る積層型光起電力素子の構成について説明する。

【0035】

図2は、本発明に係る積層型光起電力素子の一実施形態の断面構造を模式的に示す概略図である。図示するように、金属等の導電性の基板201上に光反射層202、第2の光起電力素子203、中間層206（主たる成分が酸化インジウムからなる第1の層204と、主たる成分が酸化亜鉛からなる第2の層205とから成る。）、第1の光起電力素子207、透明電極208が順に積層されている。第1の光起電力素子207と第2の光起電力素子203の光活性部を構成する半導体は、第1の光起電力素子207が第2の光起電力素子203の半導体よりバンドギャップが大きい半導体で構成する、或は光活性部を薄く構成することにより、第1の光起電力素子207で短波長域を第2の光起電力素子203で長波長域の光が吸収されるように設計されている。中間層206は光の一部を反射し、第1の光起電力素子207の光吸収量を増加させる効果をもっている。中間層206は凹凸に形成されることもある。

【0036】

図1は、本発明に係る積層型光起電力素子の製造方法を模式的に示す概略図であり、図2に示す積層型光起電力素子を形成する場合を示している。

【0037】

図1において、(a)に示すように、基板100、反射層101、第2の光起電力素子102まで形成したのに、まず主たる成分が酸化インジウムからなる層103を堆積する。次に、(b)に示すように、主たる成分が酸化亜鉛からなる層104を堆積する。そして、(c)に示すように、第1の光起電力素子106を堆積する。その後、(d)に示すように、透明電極を堆積する。以上のような作製順序で、光起電力素子の界面に中間層105（主たる成分が酸化インジウムからなる層103と、主たる成分が酸化亜鉛からなる層104とから成る。）を有する積層型光起電力素子の各層の堆積を行う。

【0038】

また図3は、他の実施形態における積層型光起電力素子の断面構造を模式的に示す概略図である。図示するように、ガラス等の透光性絶縁板の基板301上に透明電極308、第1の光起電力素子307、中間層306（主たる成分が酸化インジウムからなる第1の層304と、主たる成分が酸化亜鉛からなる第2の層

305とから成る。）、第2の光起電力素子303、導電性の光反射層302が順に積層されている。この場合には、光入射は透光性絶縁基板である基板301側から行われる。中間層306は凹凸に形成されることもある。

【0039】

次に、本発明に係る積層型光起電力素子の各構成要素について説明する。

【0040】

(基板)

本発明の積層型光起電力素子に用いる基板を構成する材料には、導電性材料及び絶縁性材料のいずれでもよく、その種類を問わない。導電性材料としては、例えば、めっき鋼板、NiCr、ステンレス鋼板、Al、Cr、Mo、Au、Nb、Ta、V、Ti、Pt、Pb、Sn等の金属、またはこれらの合金などが挙げられる。絶縁性材料としては、ポリエスチル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド等の合成樹脂、またはガラス、セラミックス、紙などが挙げられる。特に、金属基板としてはステンレス鋼板、絶縁基板としてはガラス、セラミックス、ポリイミドが好適に用いられる。また、基板側から光入射する場合には透光性絶縁性基板が用いられ、特にガラスが好適に用いられる。

【0041】

基板の表面性状は、平滑面、或いは山の高さが最大0.1～1.0μmの凹凸面となるテクスチャー化した形状であってもよい。例えば、ステンレス鋼板による基板の表面をテクスチャー化する1つの方法として、酸性溶液を用いて表面をエッティング処理することが挙げられる。

【0042】

基板の厚さは、各層を所定に積層できて光起電力素子を所定に形成し得るように適宜に決定するが、光起電力素子としての柔軟性が要求される場合には、支持体としての機能が十分に発揮される範囲で可能な限り薄くすればよい。しかし、基板の製造上及び取り扱い上の面から、そして機械的強度の面から、通常は厚さが10μm以上とされる。

【0043】

(反射層)

本発明の積層型光起電力素子に用いる反射層には、可視光から近赤外で反射率が高い金属、例えばA g、A l、C u等の金属やこれらの合金の堆積膜が用いられる。真空蒸着法、スパッタリング法等や、水溶液からの電解析出法などの方法で形成することが好適である。この反射層の厚さは、10 nmから5000 nmが適した層厚として挙げられる。また乱反射をさせるために表面が凹凸であることが好ましい。また反射層には反射する光量を多くするために反射増加層を備えるのが望ましい。

【0044】

反射増加層の構成材料には、Z n O, S n O₂, I n₂O₃, I T O, T i O₂, C d O, C d₂S n O₄, B i₂O₃, M o O₃, N a_xW O₃等が挙げられる。反射増加層は、これらの材料を使用し、真空蒸着法、スパッタリング法、電解析出法、C V D法、スプレー法、スピノン法、ディッピング法等の方法で形成することが好適である。この反射増加層の厚さは、使用材料が固有にもつ屈折率により最適な層厚は異なるが、好ましくは50 nm～10 μ mが層厚の範囲として挙げられる。また、光を散乱させるために反射増加層の表面が凹凸であることが好ましい。例えば、スパッタリング法においては、作製条件によって、結晶粒界を基にした凹凸が生成される。

【0045】

(光起電力素子)

本発明の積層型光起電力素子に用いられる半導体としては、I V族、I I I - V族、I I - V I族、I - I I I - V I₂族の単結晶、多結晶、微結晶、非晶質が用いられる。I V族としてはC、S i、G e、及びこれらの合金、I I I - V族としてはA l A s、A l S b、G a N、G a P、G a A s、G a S b、I n P、I n A s、I I - V I族としてはZ n S e、Z n S、Z n T e、C d S、C d S e、C d T e、C u₂S、I - I I I - V I₂族としてはC u I n S e₂などが挙げられる。特にシリコン系半導体が好適に用いられる。また形体は単結晶、多結晶、微結晶、非晶質が好適に用いられる。

【0046】

本発明の積層型光起電力素子に用いられるP N接合またはP I N接合を含む光起電力素子は、P N接合、P I N接合を含んでおり、光起電力素子を少なくとも2構成以上積層して構成される。それぞれの光起電力素子は材料の異なる半導体を用いて構成することも、同一の材料で構成することもできるが、短波長の光ほど吸収され易いことから、光入射側にはより短波長を吸収し易い材料を用いた光起電力素子の配置し、その後により長波長を吸収し易い材料を用いた光起電力素子の配置する構成が好適に用いられる。

【0047】

(中間層)

本発明の積層型光起電力素子に用いられる中間層は、主たる成分が酸化インジウムからなる層と、主たる成分が酸化亜鉛からなる層とを含んでいる。主たる成分が酸化インジウムからなる層は、微量の他の成分を含んでいてもよく、例えば、Mg、Zn、Sn、Sb等を含んでいてもよい。

【0048】

主たる成分が酸化亜鉛からなる層は、微量の他の成分を含んでいてもよく、例えば、Al、Sn、In、Fe、Ga、Co、Si、Ti、Ge、Sbなどを含んでいてもよい。

【0049】

さらに、中間層には他に、SnO₂、TiO₂、CdO、Cd₂SnO₄、Bi₂O₃、MoO₃、Na_xWO₃等からなる層を含んでいても良い。

【0050】

中間層の形成方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、電解析出法、CVD法、スプレー法、スピノン法、ディッピング法等の方法が好適である。

【0051】

その後、ウェットエッチングやドライエッチング等で凹凸を設けることができる。このとき、半導体界面に主たる成分が酸化インジウムからなる層を形成した後に主たる成分が酸化亜鉛からなる層を形成することによって中間層を形成する。

【0052】

(透明電極)

本発明の積層型光起電力素子に用いられる透明電極は酸化インジウム、酸化錫、酸化インジウム錫、酸化亜鉛等が挙げられ、スパッタリング法、真空蒸着法、化学的気相成長法、イオンプレーティング法、イオンビーム法、およびイオンビームスパッタ法などで作製することができる。また、硝酸基や酢酸基やアンモニア基などと金属イオンからなる水溶液中からの電気析出法や浸漬法でも作製することができる。透明電極の厚さは、反射防止膜としての条件を満たす層厚に堆積するのが好ましい。

【0053】

【実施例】

以下に、本発明の好適な実施例を図面に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0054】

〔実施例1〕

実施例1は、第1の光起電力素子としてi層が真性非晶質Si:HのPIN型光起電力素子、第2の光起電力素子としてi層が真性微結晶SiのPIN型光起電力素子、中間層として酸化インジウム錫と酸化亜鉛を積層して、図2に示したような積層型光起電力素子を作製した。

【0055】

図2の基板201には、縦横45mm×45mm、厚さ0.15mmの形状で、一般的にBA仕上げと呼ばれる平坦なステンレス鋼(SUS430)を使用し、市販の直流マグнетロンスパッタ装置(不図示)に設置し、圧力が 10^{-3} Pa以下になるまで排気した。

【0056】

その後、アルゴンガスを $30\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal)供給し、圧力を $2 \times 10^{-1}\text{ Pa}$ に保持した。基板は加熱せず、6inch ϕ のアルミニウムターゲットに120Wの直流電力を印加し、90秒間で70nmのアルミニウムの薄膜を形成した。引き続き、基板温度を200℃に加熱し、6inch ϕ の酸化亜鉛のターゲットに電気接続を切り替えて500Wの直流電力を30分間印加し、

約3000nmの酸化亜鉛の反射増加膜を堆積した基板201を作製した。

【0057】

図4は、本発明に係る積層型光起電力素子を構成する光起電力素子を作製するために好適な装置の一例を示す模式図である。図4において、堆積膜形成装置500は、ロードチャンバー501、n型層RFチャンバー502、微結晶シリコンi型層チャンバー503、アモルファスシリコンi型層RFチャンバー504、p型層RFチャンバー505、およびアンロードチャンバー506から主に構成されている。各チャンバー間は、ゲートバルブ507、508、509、510、511により、各原料ガスが混合しないように分離されている。

【0058】

微結晶シリコンi型層チャンバー503は、基板加熱用のヒーター512およびプラズマCVD室513から構成されている。RFチャンバー502は、n型層堆積用ヒーター514とn型層堆積用の堆積室515を、RFチャンバー504はi型層堆積用ヒーター516とi型層堆積用の堆積室517を、RFチャンバー505はp型層堆積用ヒーター518とp型層堆積用の堆積室519を有している。基板は基板ホルダー521に取り付けられ、レール520上を外部から駆動されるローラーによって移動する。プラズマCVD室513では、微結晶を堆積する。微結晶は、マイクロ波プラズマCVD法またはVHFプラズマCVD法が使用される。

【0059】

このような堆積膜形成装置を使用して、表1に示すように各層における所定の成膜条件の下に光起電力素子を成膜した。

【0060】

【表1】

		成膜ガス (cm ³ /min(normal))				電力密度 (W/cm ²)		圧力 (Pa)	基板 温度 (°C)	膜厚 (nm)
		SiH ₄	H ₂	PH ₃ (2%H 希釈)	BF ₃ (2%H 希釈)	RF	VHF			
第1の光起電力素子	N1	2	48	0.5		0.04		180	225	10
	i1	2	48			0.04		150	210	500
	P1	0.025	35		1	1.2		270	165	5
第2の光起電力素子	N2	2	48	0.5		0.04		180	225	20
	i2	25	750				0.2	40	250	2000
	P2	0.025	35		1	1.2		270	165	5

【0061】

表1に従って、最初に基板201上に以下の手順で第2の光起電力素子を形成した。基板201を基板ホルダー521にセットし、ロードチャンバー501のレール520上にセットする。そして、ロードチャンバー501内を数百mPa以下真空度に排気する。

【0062】

次に、ゲートバルブ507を開け、基板ホルダー521をチャンバー502のn型層堆積室515に移動する。各ゲートバルブ507、508、509、510、511を閉じた状態で、所定の原料ガスにてn型層を所定の層厚に堆積する。チャンバー502を十分に排気した後、ゲートバルブ508を開けて基板ホルダー521を堆積チャンバー503に移動し、ゲートバルブ508を閉じる。

【0063】

ヒーター512で基板を所定の基板温度に加熱し、所定の原料ガスを必要量導入し、所定の真空度にして、所定のマイクロ波エネルギーまたはVHFエネルギーを堆積室513へ導入し、プラズマを発生させて基板上に微結晶シリコンi型層を所定の層厚に堆積する。チャンバー503を十分に排気した後、ゲートバルブ509、510を開けて基板ホルダー521をチャンバー503からチャンバー505へ移動する。

【0064】

基板ホルダー521をチャンバー505のp型層堆積室519に移動させた後

、ヒーター518によって基板を所望の温度に加熱する。堆積室519にp型層堆積用の原料ガスを所定の流量だけ供給し、所定の真空中に維持しつつ堆積室519にRFエネルギーを導入し、p型層を所望の層厚に堆積する。

【0065】

上記と同様にして堆積室519を十分に排気した後、ゲートバルブ511を開け、光起電力素子が堆積された基板201をセットした基板ホルダー521をアンロードチャンバー506へ移動する。

【0066】

ゲートバルブを全て閉じ、アンロードチャンバー506内へ窒素ガスを封入して、基板温度を冷却する。その後、アンロードチャンバー506の取り出しバルブを開けて、基板ホルダー521を取り出す。

【0067】

次に、基板ホルダー521から第2の光起電力素子まで作製した基板201を取り外し、中間層を形成するために市販の直流マグнетロンスパッタ装置（不図示）に設置し、圧力が 10^{-3} Pa以下になるまで排気した。

【0068】

3重量%の酸化錫と97重量%の酸化インジウムからなるターゲットを用いて酸化インジウム錫をスパッタリングした。

【0069】

堆積条件は、基板温度170℃、不活性ガスとしてのアルゴンの流量50cm³/min(normal)、酸素ガス0.2cm³/min(normal)、堆積室内の圧力200mPa、6inch ϕ の酸化インジウム錫のターゲットに電気接続を切り替えて10Wの直流電力を約100秒印加し、厚さが約10nmとなるように堆積した。膜の厚みは、前もって同じ条件で堆積時間との関係を検量して堆積することにより、所定の厚みとした。

【0070】

その後、同一装置にて、酸化亜鉛からなるターゲットに交換して、酸化亜鉛をスパッタリングした。

【0071】

堆積条件は、アルゴンガスを $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ (normal) 、酸素ガス $2 \text{ cm}^3/\text{min}$ (normal) 供給し、圧力を $2 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ に保持した。引き続き、基板温度を 120°C に加熱し、 6 inch ϕ の酸化亜鉛のターゲットに電気接続を切り替えて 100 W の直流電力を 5 分間印加し、約 100 nm の酸化亜鉛を堆積した。

【0072】

次に、再び図4の堆積膜形成装置500を用いて、上記中間層が形成された基板201上に第1の光起電力素子としてPIN型非晶質Si:H光起電力素子を以下に述べるように作製した。

【0073】

上記と同様にして、チャンバー502において所定の条件でn型層を所定の層厚に堆積する。チャンバー502を十分に排気した後、ゲートバルブ508、509を開けて基板ホルダー521をチャンバー504に移動し、ゲートバルブ508、509を閉じた。

【0074】

ヒーター516で基板を所定の基板温度に加熱し、所定の原料ガスを必要量導入し、所定の真空度にして、所定のRFエネルギーを堆積室517へ導入し、プラズマを発生させて基板上に非晶質Si:Hのi型層を所定の層厚に堆積する。チャンバー504を十分に排気し、ゲートバルブ510を開けて基板ホルダー521をチャンバー504からチャンバー505へ移動させた。

【0075】

上記と同様にして、チャンバー505において所定の条件でp型層を所定の層厚に堆積した。

【0076】

また、上記と同様にして、堆積室519を十分に排気した後、ゲートバルブ511を開け、光起電力素子が堆積された基板201をセットした基板ホルダー521をアンロードチャンバー506へ移動した。

【0077】

さらに、上記と同様にして、アンロードチャンバー506内から基板ホルダー

521を取り出した。

【0078】

次に、基板をDCマグнетロンスパッタ装置のアノードの表面に取り付け、ステンレス鋼のマスクで試料の周囲を遮蔽して、中央部40mm×40mmの領域に10重量%の酸化錫と90重量%の酸化インジウムからなるターゲットを用いて透明電極として酸化インジウム錫をスパッタリングした。

【0079】

堆積条件は、基板温度170℃、不活性ガスとしてアルゴンの流量50cm³/min (normal)、酸素ガス0.5cm³/min (normal)、堆積室内的圧力300mPa、ターゲットの単位面積当たりの投入電力量0.2W/cm²にて約100秒で厚さが70nmとなるように堆積した。膜の厚みは、前もって同じ条件で堆積時間との関係を検量して堆積することにより、所定の厚みとした。こうして作製したサンプルを「実1」とした。

【0080】

〔比較例1〕

図7に示すように、1層からなる中間層406を備えていること以外は、本発明の積層型光起電力素子200と同じ構成の積層型光起電力素子400を作製する。図7において、金属等の導電性の基板401上に光反射層402、第2の光起電力素子403、中間層406、第1の光起電力素子407、透明電極408が順に積層されている。

【0081】

上記中間層406の作製において、酸化亜鉛からなるターゲットを用いて酸化亜鉛をスパッタリングした。

【0082】

作製条件はアルゴンガスを30cm³/min (normal)、酸素ガス2cm³/min (normal)供給し、圧力を 2×10^{-1} Paに保持した。引き続き、基板温度を100℃に加熱し、6inchφの酸化亜鉛のターゲットに電気接続を切り替えて100Wの直流電力を5分間30秒印加し、約110nmの酸化亜鉛を堆積した。このようにして1層から成る中間層406を作製した以

外は、実施例1と同様の手順により光起電力素子を作製した。こうして作製したサンプルを「比1-1」とした。

【0083】

また、中間層406の作製において、3重量%の酸化錫と97重量%の酸化インジウムからなるターゲットを用いて酸化インジウム錫をスパッタリングした。

【0084】

堆積条件は、基板温度170℃、不活性ガスとしてアルゴンの流量50cm³/min (normal)、酸素ガス0.2cm³/min (normal)、堆積室内的圧力200mPa、6inchφの酸化インジウム錫のターゲットに電気接続を切り替えて10Wの直流電力を約18分20秒印加し、厚さが約110nmとなるように堆積した。このようにして中間層406を作製した以外は、実施例1と同様の手順により光起電力素子を作製した。こうして作製したサンプルを「比1-2」とした。

【0085】

さらに、図2の構成の積層型光起電力素子200の中間層206の作製において、まず、酸化亜鉛からなるターゲットを用いて酸化亜鉛をスパッタリングした。

【0086】

堆積条件は、アルゴンガスを30cm³/min (normal)、酸素ガス2cm³/min (normal) 供給し、圧力を 2×10^{-1} Paに保持した。引き続き、基板温度を120℃に加熱し、6inchφの酸化亜鉛のターゲットに電気接続を切り替えて100Wの直流電力を30秒間印加し、約10nmの酸化亜鉛を堆積した。

【0087】

その後、同一装置にて、3重量%の酸化錫と97重量%の酸化インジウムからなるターゲットに交換して酸化インジウム錫をスパッタリングした。

【0088】

堆積条件は、基板温度170℃、不活性ガスとしてアルゴンの流量50cm³/min (normal)、酸素ガス0.2cm³/min (normal)、

堆積室内の圧力 200 mPa、6 inch ϕ の酸化インジウム錫のターゲットに電気接続を切り替えて 10W の直流電力を約 16 分 40 秒間印加し、厚さが約 100 nm となるように堆積した。このようにして中間層を作製した以外は、実施例 1 と同様の手順により光起電力素子を作製した。こうして作製したサンプルを「比 1-3」とした。

【0089】

こうして実施例 1 と比較例 1 で作製したサンプルについて山下電装株式会社製の YSS-150 を使用し、AM1.5 のスペクトル、強度 100 mW/cm² で光照射した状態で電流電圧特性を測定した。測定した電流電圧特性から短絡電流密度 [Jsc (mA/cm²)]、開放電圧 [Voc (V)]、曲性因子 [FF]、光電変換効率 [η (%)] を求めた。

【0090】

試料の暗状態での電圧電流特性を測定し、原点付近の傾きからシャント抵抗 [Rsh (KΩ cm²)] を求めた。

【0091】

これらの特性値を比較例に対する実施例の比率（実 1 / 比 1-1、実 1 / 比 1-2、実 1 / 比 1-3）をまとめたものを表 2 に示す。

【0092】

【表 2】

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実 1 / 比 1-1	1.001	1.017	1.044	1.064	8.20×10^{-1}
実 1 / 比 1-2	1.014	1.152	1.006	1.174	1.54×10^2
実 1 / 比 1-3	1.013	1.156	1.051	1.231	9.23×10^1

【0093】

実 1 は比 1-1 に比べ、FF、Voc のいずれも改善し、高い光電変換効率を示した。図 5 にそれぞれの J-V カーブを示すが、実 1 と比 1-1 の違いが主に Voc のシフトによっており、比 1-1 は半導体界面と中間層の界面との接合の不良によるものと考えられる。

【0094】

また、実1は比1-2に比べ、FF、Voc、Rshのいずれも改善し、高い光電変換効率を示した。図6にそれぞれのJ-Vカーブを示すが、比1-2はシャント抵抗の低下により主にFFが低下しているものと考えられる。

【0095】

また、実1は比1-3に比べ、FF、Voc、Rshのいずれも改善し、高い光電変換効率を示した。比1-3は実1の構成とは逆に酸化亜鉛を堆積した後に酸化インジウム錫を堆積した構成であるが、この場合、界面の接合の影響とシャント抵抗の低下の影響によりVoc、FFが低下しているものと考えられる。

【0096】

さらに、信頼性試験を以下のように行った。試料を高温高湿槽に投入し、85℃、相対湿度85%に保持した。この試験中に、試料に逆バイアス-0.85Vを20時間印加し続けた。その後、取り出し、自然に十分乾燥冷却してから、電圧電流特性を測定した。各特性は初期値に対する相対値であり、表3に示す。

【0097】

【表3】

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実1	1.001	0.991	0.997	0.989	0.785
比1-1	1.000	0.989	0.998	0.987	0.779
比1-2	0.959	0.906	0.992	0.862	0.387
比1-3	0.980	0.947	0.995	0.924	0.449

【0098】

実1および比1-1は、信頼性試験によって、殆どシャント抵抗の低下は見られなかった。一方、比1-2および比1-3では、シャント抵抗が初期よりも低下して、主にVoc、FFが低下し、光電変換効率の低下が見られた。

【0099】

以上のことから、本発明の製造方法によると、初期光電変換効率が良好で、信頼性も高いことが判った。

【0100】

〔実施例2〕

実施例2は、第1の光起電力素子としてi層が真性非晶質Si:HのPIN型

光起電力素子、第2の光起電力素子としてi層が真性微結晶SiのPIN型光起電力素子、中間層として酸化インジウム錫と酸化亜鉛を積層した積層型光起電力素子を、酸化インジウム錫と酸化亜鉛の膜厚の割合を変えて、3サンプル作製した。

【0101】

中間層の作製において、3重量%の酸化錫と97重量%の酸化インジウムからなるターゲットを用いて酸化インジウム錫をスパッタリングした。

【0102】

堆積条件は、基板温度170℃、不活性ガスとしてアルゴンの流量 $50\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal)、酸素ガス $0.2\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal)、堆積室内の圧力200mPa、6inchφの酸化インジウム錫のターゲットに電気接続を切り替えて10Wの直流電力を所定時間印加し、所定の膜厚となるよう堆積した。

【0103】

その後、同一装置にて、酸化亜鉛からなるターゲットに交換して酸化亜鉛をスパッタリングした。

【0104】

堆積条件は、アルゴンガスを $30\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal)、酸素ガス $2\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal)供給し、圧力を $2 \times 10^{-1}\text{ Pa}$ に保持した。引き続き、基板温度を120℃に加熱し、6inchφの酸化亜鉛のターゲットに電気接続を切り替えて100Wの直流電力を所定の時間印加し、所定の膜厚の酸化亜鉛を堆積した。中間層としての総膜厚は約110nmに揃えた。

【0105】

このようにして酸化亜鉛層と酸化インジウム錫層の割合を変えた中間層を作製した以外は、実施例1と同様の手順により光起電力素子を作製した。こうして作製したサンプルを「実2A」、「実2B」、「実2C」、「実2D」とした。それぞれのサンプルの作製条件を表4に示す。

【0106】

【表4】

	酸化インジウム錫		酸化亜鉛	
	堆積時間	膜厚(nm)	堆積時間	膜厚 (nm)
実2A	1分40秒	10	5分	100
実2B	7分30秒	45	3分15秒	65
実2C	10分50秒	65	2分15秒	45
実2D	16分40秒	100	30秒	10

【0107】

次に、作製した光電変換素子の電流電圧特性を実施例1と同様に測定した。その結果を表5に示しており、比較例「比1-2」との相対値で示す。

【0108】

【表5】

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実2A/比1-2	1.014	1.152	1.006	1.174	1.54×10^2
実2B/比1-2	1.013	1.147	1.006	1.169	3.11×10^1
実2C/比1-2	1.010	1.078	1.001	1.090	1.57×10^1
実2D/比1-2	1.009	1.023	0.999	1.031	2.18×10^0

【0109】

実2A, 2B, 2C, 2Dはいずれも比1-2よりも改善していたが、酸化インジウム錫層が酸化亜鉛層よりも薄い方がより変換効率が高い。さらに、信頼性試験を実施例1と同様に行った。各特性は、初期値に対する相対値で表6に示す。

【0110】

【表6】

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実2A	1.001	0.991	0.997	0.989	0.785
実2B	0.999	0.997	1.000	0.996	0.899
実2C	0.982	0.910	1.000	0.894	0.240
実2D	0.963	0.903	0.999	0.870	0.298
比1-2	0.959	0.906	0.992	0.862	0.387

【0111】

信頼性試験の結果、実2A, 2B, 2C, 2Dはいずれも比1-2よりも改善

していたが、酸化インジウム錫層が酸化亜鉛層よりも薄いほうがより低下が少ない。

【0112】

以上の結果から、実施例2A、2Bは2C、2Dよりも、より変換効率が高く、尚且つ、信頼性試験も良好であり、酸化インジウム錫層が酸化亜鉛層よりも薄い方がより好ましい。

【0113】

〔実施例3〕

実施例3は、第1の光起電力素子としてi層が真性非晶質Si:HのPIN型光起電力素子、第2の光起電力素子としてi層が真性微結晶SiのPIN型光起電力素子、中間層として酸化インジウム錫と酸化亜鉛を積層した積層型光起電力素子を酸化インジウム錫の膜厚を変えて、4サンプル作製した。

【0114】

中間層の作製において、3重量%の酸化錫と97重量%の酸化インジウムからなるターゲットを用いて酸化インジウム錫をスパッタリングした。

【0115】

堆積条件は、基板温度170°C、不活性ガスとしてアルゴンの流量 $50\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal)、酸素ガス $0.2\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal)、堆積室内の圧力200mPa、6inch ϕ の酸化インジウム錫のターゲットに電気接続を切り替えて10Wの直流電力を所定時間印加し、所定の膜厚となるように堆積した。

【0116】

その後、同一装置にて、酸化亜鉛からなるターゲットに交換して酸化亜鉛をスパッタリングした。

【0117】

堆積条件は、アルゴンガスを $30\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal)、酸素ガス $2\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal)供給し、圧力を $2 \times 10^{-1}\text{ Pa}$ に保持した。引き続き、基板温度を120°Cに加熱し、6inch ϕ の酸化亜鉛のターゲットに電気接続を切り替えて100Wの直流電力を5分間印加し、100nmの酸化

亜鉛を堆積した。このようにして酸化インジウム錫層の膜厚を変えた中間層を作製した以外は、実施例1と同様の手順により光起電力素子を作製した。こうして作製したサンプルを「実3A」、「実3B」、「実3C」、「実3D」とした。それぞれのサンプルの作製条件を表7に示す。

【0118】

【表7】

	酸化インジウム錫	
	堆積時間	膜厚(nm)
実3A	1分40秒	10
実3B	5	0.5
実3C	10秒	1
実3D	8分20秒	50
実3E	10分50秒	65

【0119】

次に、作製した光電変換素子の電流電圧特性を実施例1と同様に測定した。その結果を表8に示しており、比較例「比1-1」との相対値で示す。

【0120】

【表8】

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実3A/比1-2	1.001	1.017	1.044	1.064	8.20×10^{-1}
実3B/比1-2	1.002	1.006	1.017	1.025	9.83×10^{-1}
実3C/比1-2	1.005	1.011	1.028	1.044	8.37×10^{-1}
実3D/比1-2	1.008	1.012	1.040	1.062	6.90×10^{-1}
実3E/比1-2	1.008	0.997	1.040	1.045	5.82×10^{-1}

【0121】

実2A, 2B, 2C, 2Dはいずれも比1-1よりも改善していたが、酸化インジウム錫層が1nmから50nmの範囲でより変換効率が高い。さらに、信頼性試験を実施例1と同様に行った。各特性は、初期値に対する相対値で表9に示す。

【0122】

【表9】

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実 3A	1.001	0.991	0.997	0.989	0.785
実 3B	0.998	0.992	0.998	0.988	0.800
実 3C	0.999	0.994	0.997	0.990	0.778
実 3D	0.999	0.974	1.001	0.974	0.832
実 3E	0.997	0.969	1.000	0.966	0.604

【0123】

信頼性試験の結果、実3A、3B、3C、3Dは大きな低下は無かったが、酸化インジウム錫層が薄いほうがより低下が少なく、酸化インジウム錫層が50nm以下であることが好ましい。

【0124】

以上の結果から、酸化インジウム錫層が1nmから50nmの範囲でより変換効率が高く、尚且つ、信頼性試験も良好であった。

【0125】

〔実施例4〕

実施例4は、第1の光起電力素子としてi層が真性非晶質Si:HのPIN型光起電力素子、第2の光起電力素子としてi層が真性微結晶SiのPIN型光起電力素子、中間層として酸化インジウム錫と酸化亜鉛を積層した積層型光起電力素子の作製条件を変えて、2サンプル作製した。

【0126】

中間層の作製において、3重量%の酸化錫と97重量%の酸化インジウムからなるターゲットを用いて酸化インジウム錫をスパッタリングした。

【0127】

堆積条件は、基板温度170℃、不活性ガスとしてアルゴンの流量50cm³/min(normal)、酸素ガス0.2cm³/min(normal)、堆積室内の圧力200mPa、6inchφの酸化インジウム錫のターゲットに電気接続を切り替えて10Wの直流電力を8分20秒印加し、50nmの膜厚となるように堆積した。

【0128】

その後、同一装置にて、酸化亜鉛からなるターゲットに交換して酸化亜鉛をスパッタリングした。

【0129】

堆積条件は、アルゴンガスを $30\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal)、酸素ガス $2\text{ cm}^3/\text{min}$ (normal) 供給し、圧力を $2 \times 10^{-1}\text{ Pa}$ に保持した。引き続き、基板温度を 120°C に加熱し、 6 inch ϕ の酸化亜鉛のターゲットに電気接続を切り替えて 100 W の直流電力を 5 分間印加し、 100 nm の酸化亜鉛を堆積した。このようにして酸化インジウム錫層の膜厚を変えた中間層を作製した以外は、実施例 1 と同様の手順により光起電力素子を作製した。こうして作製したサンプルを「実 4 A」とした。

【0130】

同様に酸化インジウム錫のターゲットに電気接続を切り替えて 35 W の直流電力を 2 分 30 秒印加し、 50 nm の膜厚となるように堆積した。同様に酸化亜鉛のターゲットに電気接続を切り替えて 30 W の直流電力を 16 分 40 秒間印加し、 100 nm の酸化亜鉛を堆積した。こうして作製したサンプルを「実 4 B」とした。次に、作製した光電変換素子の電流電圧特性を実施例 1 と同様に測定した。その結果を表 10 に示しており、比較例「比 1-2」との相対値で示す。

【0131】

【表 10】

	J _{sc}	FF	V _{oc}	Eff	R _{sh}
実 4A/比 1-2	1.020	1.147	1.002	1.172	1.29×10^2
実 4B/比 1-2	1.020	1.133	0.996	1.151	1.57×10^2

【0132】

実 4 A は実 4 B よりも特性が良かった。さらに、信頼性試験を実施例 1 と同様に行った。各特性は初期値に対する相対値で、表 11 に示す。

【0133】

【表11】

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実4A	0.999	0.974	1.001	0.974	0.832
実4B	0.998	0.978	0.998	0.974	0.834
比1-2	0.959	0.906	0.992	0.862	0.387

【0134】

信頼性試験の結果、いずれも良好であった。

【0135】

以上の結果から、酸化インジウム錫層の堆積速度が酸化亜鉛層の堆積速度よりも遅いほうが、より変換効率が高く、信頼性試験も良好であった。

【0136】

〔実施例5〕

実施例5は、第1の光起電力素子としてi層が真性非晶質Si:HのPIN型光起電力素子、第2の光起電力素子としてi層が真性微結晶SiのPIN型光起電力素子、中間層として酸化インジウム錫と酸化亜鉛を積層した積層型光起電力素子の作製条件を変えて、3サンプル作製した。

【0137】

中間層の作製において、3重量%の酸化錫と97重量%の酸化インジウムからなるターゲットを用いて酸化インジウム錫をスパッタリングした。

【0138】

堆積条件は、基板温度170°C、不活性ガスとしてアルゴンの流量50cm³/min(normal)、酸素ガス0.2cm³/min(normal)、堆積室内の圧力200mPa、6inchφの酸化インジウム錫のターゲットに電気接続を切り替えて10Wの直流電力を100秒印加し、10nmの膜厚となるように堆積した。

【0139】

その後、同一装置にて、酸化亜鉛からなるターゲットに交換して酸化亜鉛をスパッタリングした。

【0140】

堆積条件は、アルゴンガスを $30\text{ cm}^3/\text{min}$ （normal）、酸素ガス $2\text{ cm}^3/\text{min}$ （normal）供給し、圧力を $2 \times 10^{-1}\text{ Pa}$ に保持した。引き続き、基板温度を 120°C に加熱し、 $6\text{ inch}\phi$ の酸化亜鉛のターゲットに電気接続を切り替えて 100 W の直流電力を5分間印加し、 100 nm の酸化亜鉛を堆積した。このようにして酸化インジウム錫層の膜厚を変えた中間層を作製した以外は、実施例1と同様の手順により光起電力素子を作製した。こうして作製したサンプルを「実5A」とした。

【0141】

同様に基板温度 120°C にして、酸化インジウム錫のターゲットに電気接続を切り替えて 10 W の直流電力を 100 秒 印加し、 10 nm の膜厚となるように堆積した。その後、同様に、基板温度を 170°C にして、酸化亜鉛のターゲットに電気接続を切り替えて 100 W の直流電力を5分間印加し、 100 nm の酸化亜鉛を堆積した。こうして作製したサンプルを「実5B」とした。

【0142】

同様に基板温度 170°C にして、酸化インジウム錫のターゲットに電気接続を切り替えて 10 W の直流電力を 100 秒 印加し、 10 nm の膜厚となるように堆積した。その後、同様に、基板温度を 250°C にして、酸化亜鉛のターゲットに電気接続を切り替えて 100 W の直流電力を5分間印加し、 100 nm の酸化亜鉛を堆積した。こうして作製したサンプルを「実5C」とした。

【0143】

中間層堆積後、黙視で表面を観察したところ、実5Cには微細な膜剥がれが観察された。顕微鏡にて確認したところ、中間層が剥がれていることが分かった。

【0144】

次に、作製した光電変換素子の電流電圧特性を実施例1と同様に測定した。その結果を表12に示しており、比較例「比1-2」との相対値で示す。

【0145】

【表12】

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実5A/比1-2	1.014	1.152	1.006	1.174	1.54×10^2
実5B/比1-2	1.008	1.143	1.004	1.156	1.53×10^2
実5C/比1-2	1.005	1.141	1.001	1.149	1.30×10^2

【0146】

実5A、5B、5Cはいずれも「比1-2」よりも良好な特性を有するが、実5Aがより良好であった。さらに、信頼性試験を実施例1と同様に行った。各特性は、初期値に対する相対値で表13に示す。

【0147】

【表13】

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実5A	1.001	0.991	0.997	0.989	0.785
実5B	0.997	0.992	0.999	0.988	0.800
実5C	1.000	0.980	0.999	0.978	0.707
比1-2	0.959	0.906	0.992	0.862	0.387

【0148】

信頼性試験の結果、実5A～5Cはいずれも「比1-2」よりも良好な特性が得られた。

【0149】

実5Cは中間層が微細に剥がれていたものの、信頼性試験ではあまり低下していないことが分かった。実5Aは他のものより、低下が少ないことが分かった。

【0150】

以上の結果から、酸化亜鉛層の形成温度が酸化インジウム層の形成温度よりも低いほうが変換効率が高く、尚且つ、信頼性試験も良好であった。

【0151】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、入射光の全ての波長領域にわたって効率よくエネルギー収集を行うことができ、且つ開放電圧（以下Voc）、曲線因子（以下FF）などの良好な高い変換効率をもつ積層型光起電力素子、及びその製

造方法を提供することができるという優れた効果を發揮する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係る積層型光起電力素子の製造方法を模式的に示す概略図である。

【図 2】

本発明に係る積層型光起電力素子の一実施形態の断面構造を模式的に示す概略図である。

【図 3】

他の実施形態における積層型光起電力素子の断面構造を模式的に示す概略図である。

【図 4】

本発明に係る積層型光起電力素子を構成する光起電力素子を作製するために好適な装置の一例を示す模式図である。

【図 5】

実 1 と比 1-1 の J-V カーブを示す説明図である。

【図 6】

実 1 と比 1-2 の J-V カーブを示す説明図である。

【図 7】

比較例の 1 層からなる中間層を備えている積層型光起電力素子の断面構造を示す概略図である。

【符号の説明】

100 基板

101 反射層

102 第 2 の光起電力素子

103 酸化インジウムからなる層

104 酸化亜鉛からなる層

105 中間層

106 第 1 の光起電力素子

200 積層型光起電力素子

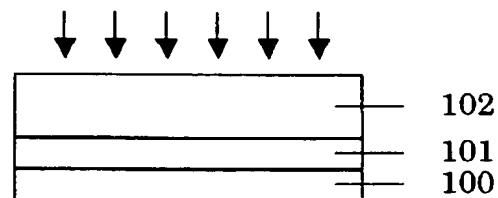
- 201 基板
- 202 光反射層
- 203 第2の光起電力素子
- 204 酸化インジウムからなる第1の層
- 205 酸化亜鉛からなる第2の層
- 206 中間層
- 207 第1の光起電力素子
- 208 透明電極
- 300 積層型光起電力素子
- 301 基板
- 302 光反射層
- 303 第2の光起電力素子
- 304 酸化インジウムからなる第1の層
- 305 酸化亜鉛からなる第2の層
- 306 中間層
- 307 第1の光起電力素子
- 308 透明電極
- 400 積層型光起電力素子
- 401 基板
- 402 光反射層
- 403 第2の光起電力素子
- 406 中間層
- 407 第1の光起電力素子
- 408 透明電極
- 500 ロードチャンバー
- 502 n型層RFチャンバー
- 503 微結晶シリコンi型層チャンバー
- 504 アモルファスシリコンi型層RFチャンバー
- 505 p型層RFチャンバー

- 506 アンロードチャンバー
- 507、508、509、510、511 ゲートバルブ
- 512 基板加熱用のヒーター
- 513 プラズマCVD室
- 514 n型層堆積用ヒーター
- 515 n型層堆積用の堆積室
- 516 i型層堆積用ヒーター
- 517 i型層堆積用の堆積室
- 518 p型層堆積用ヒーター
- 519 p型層堆積用の堆積室
- 520 レール
- 521 基板ホルダー

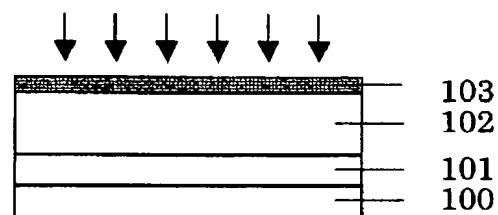
【書類名】

図面

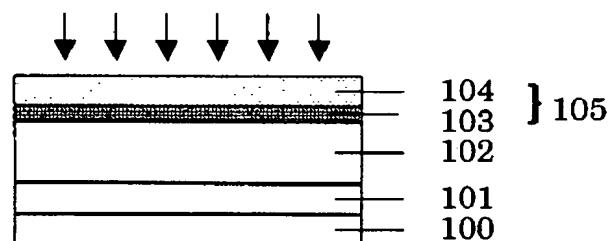
【図1】



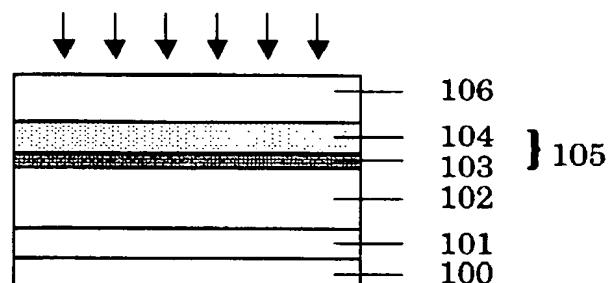
(a)酸化インジウムを含む層を堆積



(b)酸化亜鉛を含む層を堆積

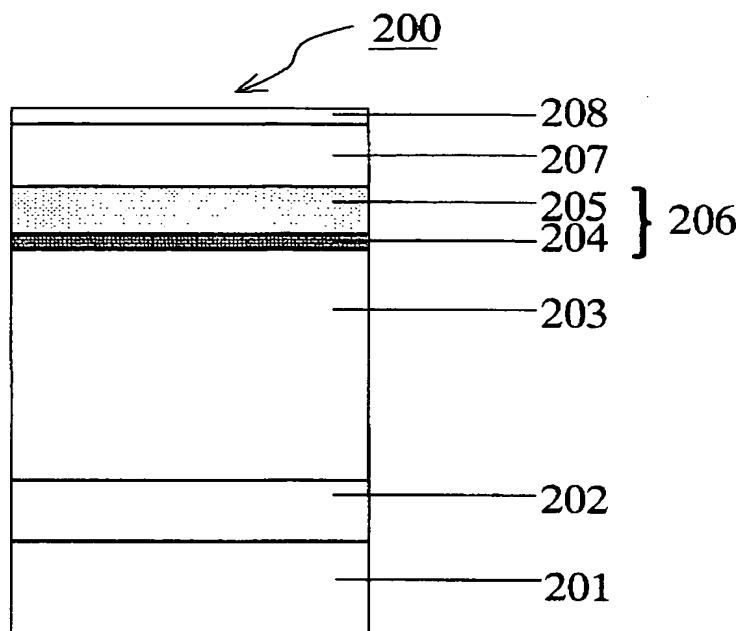


(c)光起電力素子を堆積

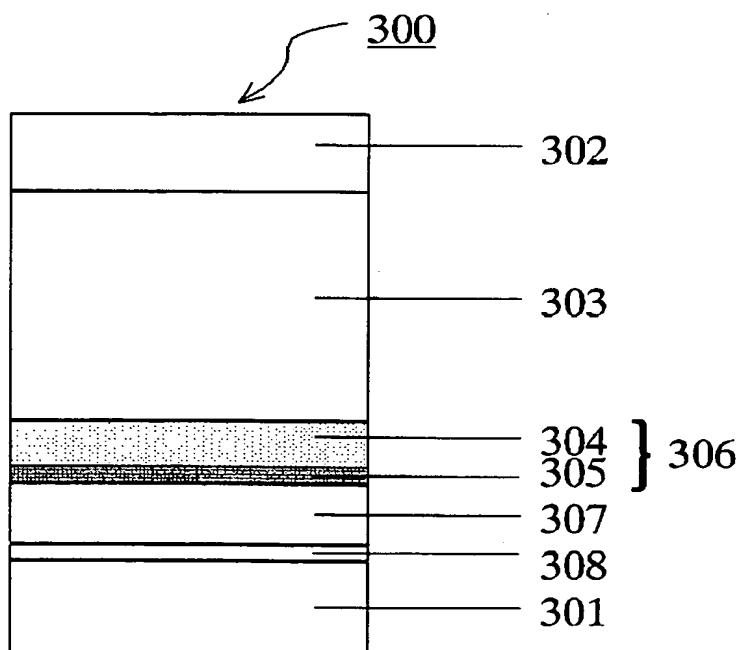


(d)透明電極を堆積

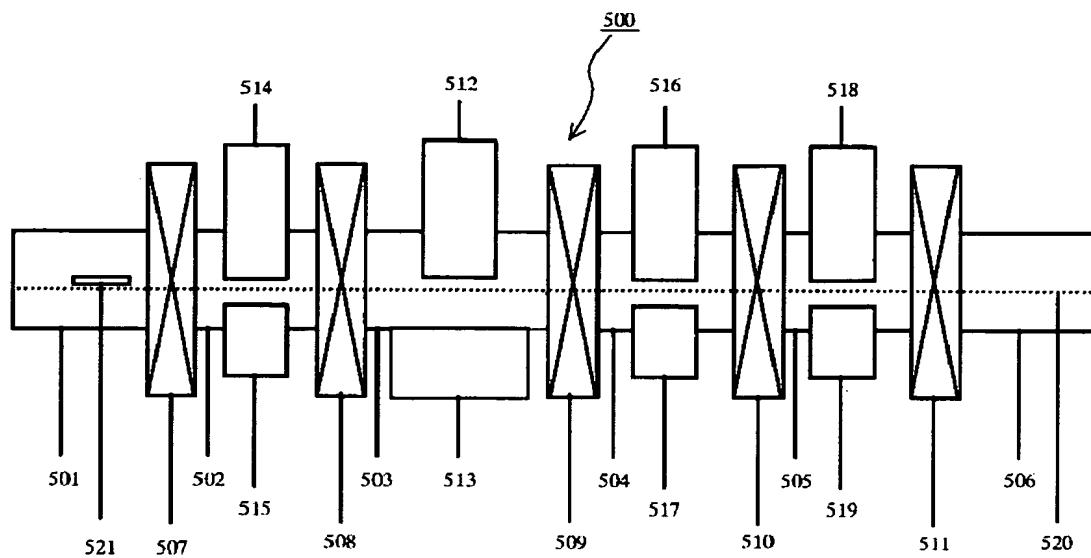
【図2】



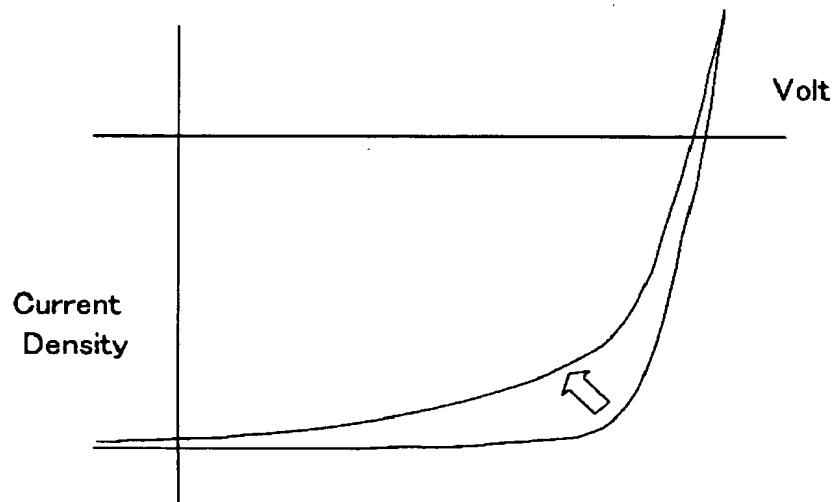
【図3】



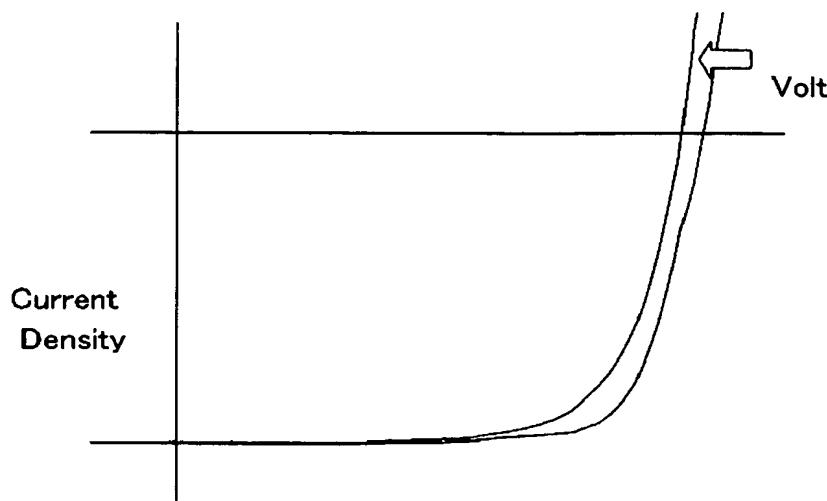
【図 4】



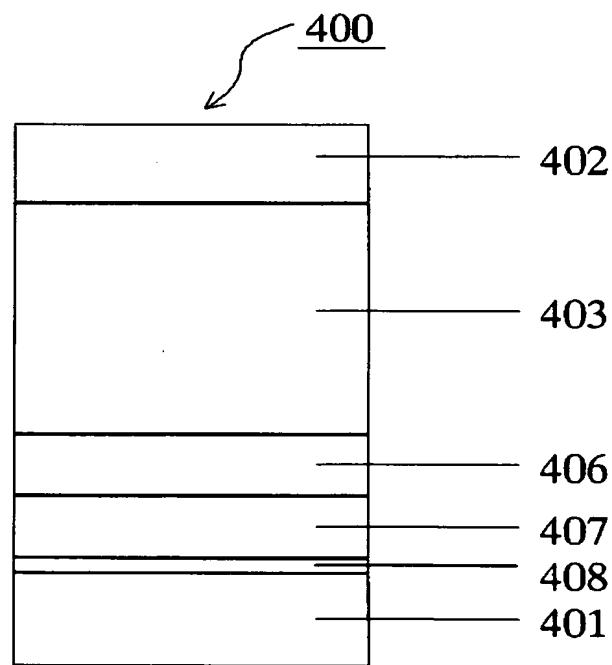
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 入射光の全ての波長領域にわたって効率よくエネルギー収集を行うことができ、且つ開放電圧（以下V_oc）、曲線因子（以下FF）などの良好な高い変換効率を有する光起電力素子、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 P N接合またはP I N接合を含む光起電力素子203、207を複数積層して成り、素子203、207間に中間層206を有する積層型光起電力素子の製造方法であって、少なくとも主たる成分が酸化インジウムからなる第1の層204を形成した後に、主たる成分が酸化亜鉛からなる第2の層205を形成することによって、中間層206を形成する。

【選択図】 図2

特願 2003-084781

出願人履歴情報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名 キヤノン株式会社